

204-292

AU 112 47311

JA 0134792  
NOV 1976

ORIGINAL

10503B/06 IND RES INST OF JAPAN (TOKF) 14.07.75-JA-085976 (24.11.78) C25b-01/04 Hydrogen generation appts. - comprising tubular, palladium alloy anode and cathode in an electrolytic bath for electrolysis of water	E36 J03 KOGY 14.07.75 *J5 3134-792 E(31-A) J(3-B).	125
Full Patentees: Ind. Res. Inst. of Japan; Tokyo Kagaku Seiki KK. Appts. for producing highly pure hydrogen at any pressure, and of any amt., at any place by electrolysing water is claimed. The device comprises a tubular cathode with an exit for H <sub>2</sub> at one end, and a tubular anode with an entrance for H <sub>2</sub> at one end, and an exit for excess H <sub>2</sub> at the other end, placed in an electrolytic bath. Both the anode and the cathode are made of a Pd-alloy contg. Pd as its main component. When water is electrolysed in this appts. an excess of ordinary H <sub>2</sub> w.r.t. H <sub>2</sub> produced cathode is introduced from the entrance for H <sub>2</sub> and reacted with O <sub>2</sub> which is produced from the water. The excess H <sub>2</sub> is then let out through the exit for excess H <sub>2</sub> . The amt. of the H <sub>2</sub> produced can be automatically controlled by the electric current for electrolysis. (5pp55)		J53134792

bath electrodes  
are of Pd

BEST AVAILABLE COPY

## 公開特許公報

昭53-134792

51 Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号  
C 25 B 1/0152 日本分類  
14 C 111  
11 C 253 行内整理番号  
7059-41  
7059-1143 公開 昭和53年(1978)11月24日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

## 54 超高純度加圧水素の発生方法及び発生装置

三鷹市北野2-5-7

21特願 昭50-85976

出願人 財団法人工業開発研究所

22出願 昭50(1975)7月14日

東京都中央区新川2の1の7

23発明者 田村孝章

東京科学精機株式会社

三鷹市北野2-5-7

東京都大田区久が原4の3の10

24出願人 田村孝章

代理人 弁理士 砂川五郎 外1名

## 明細書

## 圧水素の発生装置。

## 1.発明の名称

超高純度加圧水素の発生方法及び発生装置

## 3.発明の詳細な説明

本発明は水を電解することにより、任意の場所で所望の圧力、所望の量の超高純度水素を発生せしめる方法及び発生装置に関する。

高純度水素は、ガスクロマトグラフィーにかけるキャリヤーガスとして、超高純度精出器として用意の広い水素吹除出口及び水素炎イオン吹除出口の水素源、及び触媒による酸素脱出ガス除去法において不活性ガスに混合するための水素源として広範な用途を有している。

従来、このような用途に使用する少容量の高純度水素ガスとして主として通常の電解法によつて得られたなお不純のガスを洗浄する水素ガスを精製耐圧容器に密封し、使用に際して圧力調整器で昇圧して使用する方法により得られたものが用いられていた。しかし乍らその純度は約々スリーナイン程度であり、この純度は使用目的によつてはなかなか満足すべきものでなかつた。

## 2.特許請求の範囲

(1) バラジウム金属を主成分とし、一端に水素送出口を有する管状陰極と、バラジウム金属を主成分とし、一端に水素導入口、他端に過剰水素放出口を有する管状陽極との対極を使用して水を電解し、その陰極側で発生した水素のより端に過剰の水素を前記水素導入口から導入し、過剰の水素を水素放出口から放出することを特徴とする超高純度加圧水素の発生方法。

(2) バラジウム金属を主成分とし、一端に水素送出口を有する管状陰極と、バラジウム金属を主成分とし、一端に水素導入口、他端に過剰水素放出口を有する管状陽極との電解槽内に設置されていることを特徴とする超高純度加

その上その容器は重くて、大きい容器を取扱わねばならないという欠点があるばかりでなく、不純の水素ガス漏れによる爆発の危険も避けられなかつた。

使用場所でその都度の水を溶解する方法は水に溶解している酸素、窒素、亜硝酸等が水素ガス中に混入しているから上記使用目的に適した高純度の水素を得るためにには適しない（以下通常水素ガスと略称）。

更に、バラジウム合金膜が高純度で水素ガスのみを選択性的に通過させ、他の夾雜物質はほとんど完全に通過させることができないという特性を利用して、従来公知の方法で漏られるなる不純物を含有する水素ガスを圧縮機で加圧（通常5～10気圧）した後、この膜を通過させる方法も提案されている。この方法によればなるほど超高純度分析法でも不純物を検出しえないほど高純度の水素ガス（ブアイブナイン以上）を安易な操作で得ることができるが、原料として使用する通常水素ガス系の圧力より高い圧力の純

(3)

既にもどされた水素は膜表面全体から管外に漏れし、その間に電解により発生した酸素と反応して水に変るから、水の沸点よりはあかに高溫かつ高純度の電解浴に直接受水を補給するという出発を克服する必要がない。

しかしながら、この方法は水素ガスが消費されることのない貼付導管のクロマトグラフ分析にしか適用できない。即ち水素ガスを消費する場合例えば、水素供給装置に使用するための水素瓶として水素ガスを使用する場合には、膜より発生し消費された水素瓶に応じて、水を補給しなければならず、しかもその補給量を毎々刻々調整しなければならないのである。ところで高純度の水素への水の補給には爆発の危険があるのみならず膜の水を水素ガスの使用量に応じて自動的に注入することを可能ならしめるような特殊ポンプが必要となる。しかし乍ら、このような特殊ポンプは現在、未だ開発されていない。従つて、水素供給型の用途へのこの方法の適用は該文獻の著者も全く考慮していない

特開昭53-134792(2)

ガス系を生成させることは出来ない。それ故通常水素を加圧するための圧縮機を必要とするから、装置が全体として大型になるばかりでなく、その都度の水素の使用量を適宜調節することが困難であり、また爆発の危険も回避できない。

最近、ジェイ・イー・ラブロック (J. E. Lovelock) 等は、バラジウム金属を主成分とする一端を開いた管状陽極と一端を閉じたバラジウム合金製管状陽極とを対極として使用し、苛性カリ及び水酸化リナウム等に少量の水を混入した液を電解液とした高溫の電解浴（160～250℃）を使用して水を電解し、管状陽極の内面に聚まつた水素ガスを熱導度型クロマトグラフ分析用のキャリヤーガスとして使用したのち使用後の水素ガスを外界に排出することなしに前記管状陽極に導く方法を提案している（Anal. Chem. 42号 9, 1970年8月、969頁参照）。この方法では、電解電流に比例した量の超高純度ガスが得られる。そして過

(4)

のである。

本発明者はこうして水素を消費しながら簡単に安全に超高純度加圧水素を発生せしめうる方法を開発すべく日々研究を重ねた結果、その都度の水素ガスの消費量に応じて、それより過剰の水素ガスをバラジウム電極を用いる電解槽の陽極に導入し、過剰分を系外に放出せることにより、簡単かつ安全に、コンパクトな装置で超高純度加圧水素を発生させることができ、しかも電解電流を制御するだけで、所望の水素量を自動的に発生せしめうることを見い出した。

即ち、本発明の水素発生装置は、バラジウム金属を主成分として一端に水素出口を有する管状陽極と、バラジウム金属を主成分とし、一端に水素導入口、他端に過剰水素放出口を有する管状陽極とが電解槽内に設置されていることを特徴とする。

本発明方法は、この水素発生装置を使用して水を電解し、超高純度の水素を発生せしめうと

(5)

-476-

(6)

井にその隙間で発生した水蒸の量より均等の水蒸の水蒸を別の供給源から本発明になる水蒸発生器の水蒸導入口へ導入し、そこに発生した水蒸と反応せしめて水に変へたのち漏斗の水蒸は水蒸放出口から放出する様にすることを特徴とするものである。

水蒸導入口から導入する通常水蒸ガスは、自生するに充満された市販の水蒸ガスでもよいが、耐圧容器の使用を避けたい場合には、常圧容器での通常の還流法で発生させたかねて夾杂物を有する水蒸を使用する。即ち、導入される水蒸ガスは、高純度である必要はなく、ただ漏斗の液面を低下させる概念のある物質、例えば水銀、鉛黄等の物質を含まなければよい。実験結果によれば、酸素、窒素、瓦斯ガス、不活性ガス、水、少量の溶解質等、通常の水蒸発で発生する水蒸に混在する不純物は、これら本発明の発生器の出力に既に有害な影響を及ぼすことがない。また、水蒸の圧力もほほ常圧で充分である。

そして導入される水蒸ガス當に、電熱により発

(7)

放出口6を有する。この陰極1及び陽極2は、図8に併示されて、陰極3を清した還流槽7内に設置される。還流槽3はヒーター9によって、所望の加熱度に加熱される。

還流槽2の水蒸導入口5に通常の水蒸ガスを導入すると、その一部は陽極1を通過して、管の全表面から管外に逃出し、その漏斗頭に発生した水蒸と化合して水になるので管中の水蒸を常に一定に保持することができる。従つて他の方法により水を補充する必要が全くないから管が高圧であるにもかかわらず、爆発の危険全くない。その上、発生せらる水蒸ガス當は還流槽2の漏斗で自由に漏出できるので、圧縮機や昇圧ポンプ等の補助的な装置を必要としないから装置を兼めて小型にまとめることが出来る。また、水蒸ガスを加圧下で使用する様な用途にもそのまま使用できる。即ち例えば外圧1.5kg、内圧0.15kgのパラジウム管を使用する場合、内圧10気圧下での使用も可能である。

(9)

特開昭53-134792(3)  
生した水蒸の全部を水に変えるのに充分な量、即ち、陰極より発生した水蒸の量より幾分過剰な量であれば足りる。

本発明の水蒸発生器に使用する電極は、パラジウム合金、例えばパラジウム75%と銀又は金25%の合金から成る細い管であり、還流槽中に1対又はそれ以上並列に設置することが出来る。還流槽としては、過塩アルカリ、例えば水酸化カリウム67.5%、水酸化リチウム10.0%及び水22.5%より成る蛇状物を使用する。電熱は160~250°Cの範囲で実施する。

本発明方法によれば、超高純度水蒸ガスがフアラティーの法则に従つて発生する。

次に、図面に基づいて本発明を詳述する。

第1図及び第2図において、パラジウム金属を主成分とする管状陰極1は、その一端が熔接されており、他端には、還流槽2で水蒸を供給するための水蒸放出口6を有する。パラジウム金属を主成分とする管状陽極2は、その一端に通常水蒸導入口5、他端に漏斗水蒸

(8)

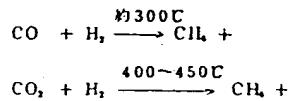
水蒸導入口より導入された通常の水蒸のうち、過剰の水蒸及び不純物は、漏斗水蒸放出口6から系外に放出され屋外に導かか、又は水蒸分が多いときは、着火燃焼させて熱劣化することができる。

水蒸導入口5に導入する通常水蒸は、図2図に示したように、白金導管10及び11並びに還流槽(5~20%水酸化ナトリウム水溶液)12より、更に還流槽13を用いて発生させるのが、特に有利である。ここで発生した過剰の水蒸を水蒸放出口15より、パラジウム陽極2の水蒸導入口5に導入しながら、還流槽7内での還流を行なう。この場合には、還流槽13には水漏れ口を設け、往復の成面計(図示せず)により、目的的に通常水蒸の漏斗としての水の補給を行なう。こうしては期間を保守下に、本発明の発生器によつて常に超高純度加圧水蒸が得られる。その公称圧力も圧縮機も使用する必要がないので、装置は全くとしても簡めてコンパクトなものとすることができるので任意の使

(10)

用器具への持ち運びも容易である。

本発明方法によれば、耐圧電流計を割離するだけで、超高純度水素の量を調節できるので、純水の自動割離とは無関係に自由自在に他の微量水素ガス検出器の時間的変化が大きい場合に好適に利用できる。その一例として、第2回に水素炎イオン検出器を用いるガスクロマトグラフ装置に連結する場合を示した。本発明方法により発生させた超高純度加圧水素は、水素送出口4より水素ヘッダー16を経て、サンプラー17に送られ、分析試料と共に分離カラム18に導通される。そして水素炎イオン検出器20の前に電子捕獲管カラム19を配置しておくと、從来水素炎イオン検出器では測定できなかつたCOやCO<sub>2</sub>が下記の式によりCH<sub>4</sub>に還元されて、測定可能となる。



(11)

元(電離度はほぼ比例する)。これらで水素は超高純度であり、平衡状態に達した後の酸素、窒素、水分の含有量は百万分の一以下であつた。約500時間、種々の超高純度(最大4A)で操作した後にも、電圧一電流回路や表面の上下に変化は認められなかつた。

#### 1. 侧面の簡単な説明

第1回は、本発明の水素発生器の一実例を示す断面図。第2回は、本発明の水素発生器を通常の水銀槽と組み合せガスクロマトグラフと結合する応用例を示す断面図である。

1…管状電極	2…管状電極
3, 12…電解浴	4…水素送出口
5…水素導入口	6…過剰水素放出口
7, 13…電解槽	16…水素ヘッダー
17…サンプラー	18…分離カラム

代入人 幸田士 砂川五郎  
(ほか1名)

特開昭53-134792(4)

次に、実施例に就いて本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

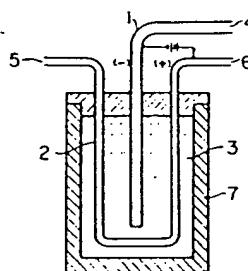
#### 実施例1

バラジウム75%及び銅25%より成り、一端が封されている外径1.5mm、内径1.2mm、長さ30mmの管を端部とした。端部としては、材質、内外径が端部と同一で全長60mmのU字形管を使用した。KOH 6.25%、LiOH 10.0%及び水22.5%より成る電解浴を入れたポリ四弗化エチレン製電解槽に、端部と端部との1対を2~3mmの間隔で、ポリ四弗化エチレン製端子に貫通して、設置した。

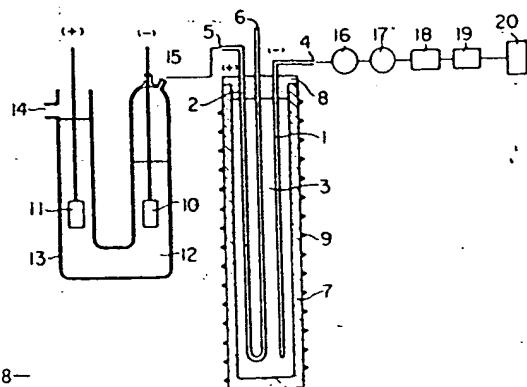
このように構成した水素発生器を外部のヒーターで加熱して約200℃に保持した。陽極の水素導入口より、耐圧容器に充填された市販の水素を50ml/minの割合で導入し、その際水素ガスに不純物の影響を除くため純水、酸素、窒素及び炭酸ガス等を1~10%混入して実験を行なつた。電解電流約1Aで電解を行なつところ、毎分から約7ml/minの割合で水素が発生し

(12)

#### 第1回



#### 第2回



(13)

手記補正書

昭和50年8月7日

分析実験 質量分析機

1. 本件の表示 昭和50年8月7日

2. 先行の名前

過酸化水素の発生量及び発生速度

3. 補正をする者

本件との關係： 審査出願人

住所 東京都三浦市北野2-5-7

氏名 田村幸雄

4. 代理人

住所 東京都武蔵区神田橋2-2-59-417

電話 (402) 9088

氏名 井端士 (6334) 田川五郎

井端士 (6403) 田川五郎

5. 補正始まる日付

日付

6. 補正の対象

前記各の先行の許諾を認めた認定の記



-1-

メタン、水素ガスの既に認めたピークが記録され、不確実ピークは認められなかつた。

過剰の不純水素は、過剰水素放出口から放出させ、点火燃焼させた。」

特開昭53-134792(5)

2. 補正の内容

1) 本件は13頁6行と7行との間に下記の記載を插入する。

【実験例2】

実験例1と同じ水素発生器を使用して、第2回に示したように過剰の電解槽及びガスクロマトグラフ装置に結合した。過剰の電解槽13には、5% NaOH・水溶液を電解槽として使用し、白金電極を設置した。

通常の電解槽で、電解電流5Aで電解を行ない、不純水素ガス約3.5ml/分を発生させ水素出口より、パラジウム合金封錠2に導入した。

電解槽7内の電解は、電解電流5Aで電解し、過剰水素水素約2.1ml/分を発生させた。この水素ガスをセイリヤガスとして、液波の一度化試薬及びメタンを含む空気を分析試料とし、分離カラムとして長さ1mの活性炭を充填した分離カラムを用いて、ガスクロマトグラフィーを行なつたところ、一度化試薬

-2-

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**